

УДК 542.9

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-12-295-39-44

*А. М. Пичугин, Е. М. Сухарева, Е. И. Фархутдинова, А. А. Бурко
А. П. Коновалов, К. Р. Попов, Р. В. Брунилин, Е. А. Алыкова*

**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОСТИ
АДАМАНТАНСОДЕРЖАЩИХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ –
ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИИМИДОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: alexandr.5420@yandex.ru

Получен ряд жирноароматических адамантансодержащих диаминов на основе ацилированных производных анилина с использованием трифторуксусной кислоты, позволяющей получать целевые продукты селективно, с выходом до 93 % и чистотой без предварительной очистки до 99.4 %. Ранее данные соединения получали с выходом и чистотой не более 70 % и 96 % соответственно. Определены заряды на атоме азота получаемых диаминов и проведено их сравнения со значениями рКа. Синтезированные соединения являются потенциальными мономерами для прозрачных полиимидных материалов.

Ключевые слова: адамантансодержащие диамины, алкилирование, трифторуксусная кислота, хромато-масс-спектрометрия, полиимиды, оптическая прозрачность

Полиимидные (ПИ) материалы широко используются в различных областях науки и техники благодаря их уникальным термическим, диэлектрическим и оптическим свойствам. Одними из ключевых факторов, влияющих на эти свойства, является химическая структура мономеров и условия проведения синтеза. Эти факторы напрямую влияют на конфигурацию и молекулярную массу синтезируемых полиимидов. Так, включение алифатических фрагментов в состав мономеров способствует получению полимеров с высокой степенью прозрачности, а мономеры с высокополярными заместителями могут способствовать формированию полимеров с низкой диэлектрической проницаемостью. Данные структурные особенности делают материалы на основе таких мономеров особенно полезными для использования в оптоэлектронных устройствах [1–4]. Таким образом, синтез мономеров для получения оптически прозрачных ПИ с хорошими диэлектрическими свойствами является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе (Varian) «Saturn 2100 T/G C3900».

Температуру плавления измеряли с помощью прибора «Buchi Melting Point M-565».

Синтез диамина (1):

В плоскодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником и электромаг-

нитной мешалкой, загружают 9,76 г (0,02 моля) сульфата 3-(1-аминоэтил)адамантан-1-ола), 7,56 г (0,056 моль) ацетанилида и 63.8 г (0.4 моль) трифторуксусной кислоты. Реакционную массу нагревают при температуре 80 °С в течение двух часов. Трифторуксусную кислоту отгоняют. Прибавляют 100 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты. Смесь нагревают с обратным холодильником в течение двух часов. По окончании реакцию массу фильтруют. К фильтрату при охлаждении прибавляют 55 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. Твердую фазу отфильтровывают, промывают и сушат под вакуумом. Получают 9,9 г (0,35 моль 92 % от теоретического) белого кристаллического порошка, т. пл = 105,2 °С, (104–105 °С по данным [5]) Содержание основного вещества по данным хромато-масс-спектрометрии составляет 97,1 %.

Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 271.[M+1]⁺ (100), 270.2[M]⁺ (10), 269.3[M-1]⁺ (5), 253.[M-17]⁺ (1), 244.2[M-C₂H₂]⁺ (58), 237.3[M-N₂H₅]⁺ (4), 229.3[M-C₃H₅]⁺ (4), 226.3[M-CH₃CH(NH₂)]⁺ (4), 214.15[M-C₃H₆N]⁺ (3), 209.2[M-C₃H₉N₂]⁺ (4), 200.2[M-C₄H₈N]⁺ (2), 185.15[M-C₄H₈N₂]⁺ (1), 178.15[M-C₆H₆N]⁺ (2), 161.2[M-C₆H₉N₂]⁺ (1), 92.1[M-C₁₂H₂₀N]⁺ (2), 75.2[M-C₁₂H₂₄N₂]⁺ (3), 67.1[M-C₁₄H₂₁N]⁺ (15), 44.04[M-C₁₆H₂₀N]⁺ (6), 27.02[M-C₁₆H₂₃N₂]⁺ (3), 15.02[M-C₁₇H₂₃N₂]⁺ (6).

Синтез диамина (2):

Синтез проводили аналогично диамину (1): 10.88 г (0.02 моля) сульфата 3-1-амино-2-ме-

© Пичугин А. М., Сухарева Е. М., Фархутдинова Е. И., Бурко А. А., Коновалов А. П., Попов К. Р., Брунилин Р. В., Алыкова Е. А., 2024.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке ВолгГТУ по проекту № 17/633-24

тилпропан-2-ил)адамантан-1-ола, 7.56 г (0.056 моль)ацетанилида, 45.6 г (0.4 моль) трифторуксусной кислоты, 100 мл 10 %-ного раствора соляной кислоты и 55 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. Выход диамина (2) 5.5 г (0.019 моль, 93 % от теоретического) белого кристаллического порошка, т. пл = 87,1 °С (86–87 °С по данным [5]). Содержание основного вещества по данным хромато-масс-спектрометрии составляет 96%.

Масс-спектр, (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 299 $[M+1]^+$ (16), 298.2 $[M]^+$ (23), 297.3 $[M-1]^+$ (6), 281. $[M-NH_3]^+$ (66), 272.2 $[M-C_2H_2]^+$ (58), 266.19 $[M-CH_6N]^+$ (3), 257.2 $[M-C_3H_5]^+$ (3), 241.19 $[M-C_2H_5N_2]^+$ (2), 225.15 $[M-C_4H_{11}N]^+$ (100), 209.2 $[M-C_4H_{13}N_2]^+$ (4), 206.2 $[M-C_6H_6N]^+$ (4), 200.2 $[M-C_6H_{12}N]^+$ (2), 185.15 $[M-C_6H_{13}N_2]^+$ (1), 133.19 $[M-C_{10}H_{17}N_2]^+$ (3), 92.1 $[M-C_{14}H_{24}N]^+$ (4), 75.2 $[M-C_{14}H_{27}N_2]^+$ (3), 67.1 $[M-C_{16}H_{25}N]^+$ (15), 56.06 $[M-C_{16}H_{22}N_2]^+$ (3), 41.03 $[M-C_{17}H_{25}N]^+$ (2), 30.04 $[M-C_{19}H_{26}N]^+$ (3), 15.02 $[M-C_{19}H_{27}N_2]^+$ (2).

Синтез диамина (3):

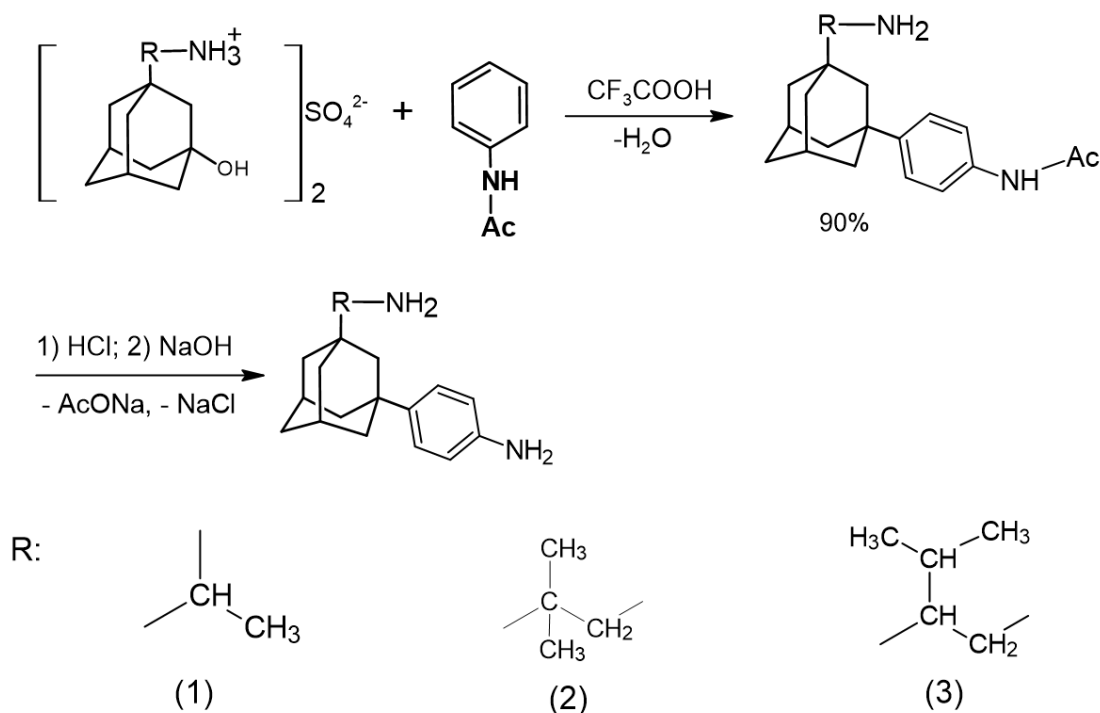
Синтез проводили аналогично диамину (1): 10.88 г (0.02 моля) сульфата 3-(1-амино-метилбутан-2-ил)адамантан-1-ола, 7.56 г (0.056 моль)-ацетанилида, 45.6 г (0.4 моль) трифторуксусной кислоты, 100 мл 10 %-ного раствора соляной

кислоты и 55 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. Выход диамина (3) 4,9 г. (0,016 моль 83 % от теоретического) белого кристаллического порошка т. пл = 118,3 °С (118–119 °С по данным [5]). Содержание основного вещества по данным хромато-масс-спектрометрии составляет 97.5 %.

(ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 313.25 $[M+1]^+$ (16), 312.2 $[M]^+$ (23), 295. $[M-NH_3]^+$ (100), 286.2 $[M-C_2H_2]^+$ (58), 280.20 $[M-CH_6N]^+$ (3), 270.22 $[M-C_2H_4N]^+$ (3), 265.19 $[M-CH_7N_2]^+$ (3), 256.20 $[M-C_3H_6N]^+$ (3), 243.20 $[M-C_5H_9]^+$ (3), 228.17 $[M-C_5H_{10}N]^+$ (4), 220.2 $[M-C_6H_6N]^+$ (2), 200.2 $[M-C_7H_{14}N]^+$ (2), 185.15 $[M-C_7H_{15}N_2]^+$ (1), 92.1 $[M-C_{15}H_{26}N]^+$ (4), 86.1 $[M-C_{16}H_{20}N]^+$ (3), 75.2 $[M-C_{15}H_{29}N_2]^+$ (1), 67.1 $[M-C_{17}H_{27}N]^+$ (15), 43.03 $[M-C_{18}H_{25}N_2]^+$ (3), 30.04 $[M-C_{20}H_{28}N]^+$ (1), 15.02 $[M-C_{20}H_{29}N_2]^+$ (6).

Обсуждение результатов

Ранее авторами разработан метод адамантирования ацетанилидов в среде трифторуксусной кислоты (ТФУК) [6]. Была изучена возможность применения указанного метода не только для получения 1,4- но и 1,3-замещенных жирноароматических адамантансодержащих диаминов. Синтез проводили по схеме:



Установлено, что независимо от строения адамантансодержащего амина, использование ТФУК позволяет осуществлять процесс селек-

тивно и приводит к целевым продуктам с выходом до 93 % и чистотой до 97.5 %. Ранее данные амины получали из ацетиламиноадаманта-

нов с ацетанилидом при последующем гидролизе образующихся бисацетаминопроизводных, в качестве реакционной среды использовалась смесь серной и азотной кислот. Выход продуктов составлял не более 70 %, а чистота не превышала 96 %.

При этом ТФУК [7] является эффективной средой для генерации адамантилкатиона из адамантанолов, а образование объемной, тесно связанной ионной пары ТФУК с образующимся адамантил-катионом, препятствует внедрению последнего в *орто*-положение бензольного кольца ацетанилида из-за стерических препятствий. Кроме того, при формировании ионной пары адамантил-катион–ТФУК реакция протекает по орбитальному контролю в наиболее энергетически выгодное *пара*-положение ароматического кольца. Еще одним преимуществом использования ТФУК является протекание процесса без применения повышенного давления и длительного кипячения, что дает возможность избежать нежелательного осмоления реакционной массы. Избыток ТФУК по окончании реакции легко отгоняется, регенерируется и может быть использован повторно.

Существует ряд методов, используемых для прогнозирования реакционной способности соединений, например, определение рКа, энергии диссоциации связей, расчеты зарядов [8–11].

Для прогнозирования реакционной способности диаминов в реакциях поликонденсации, были определены заряды на атоме азота и про-

ведено сравнение этих значений с ранее определенными величинами рКа.

Парциальные заряды атомов рассчитывались тремя методами – по Малликену [12], по Лоудину [13] и методом Гастайгера – Марсили [14].

Метод Малликена основан на методе линейной комбинации атомных орбиталей и молекулярных орбиталей (ЛКАО-МО). В этом методе парциальный заряд атома *A* рассчитывается как

$$Q_A^M = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}, \quad (1)$$

где Z_A – заряд ядра, P – матрица плотности, которая зависит от занятых молекулярных орбитальных коэффициентов $(C_{\mu i})$ – коэффициентов μ -той базисной функции i -той молекулярной орбитали, т. е.

$$P_{\mu\nu} = \sum_{i \in OCC} C_{\mu i} C_{\nu i}, \quad (2)$$

где S – матрица перекрытия между базисными функциями (μ, ν) , и i нумерует занятые молекулярные орбитали.

В методе Лоудина

$$Q_A^L = Z_A - \sum_{\mu \in A} (S^{\frac{1}{2}} P S^{\frac{1}{2}})_{\mu\mu}. \quad (3)$$

Метод Гастайгера – Марсили является итерационным и парциальный заряд i -того атома определяется как

$$Q_i = \sum_{\alpha} q_i^{<\alpha>}, \quad (4)$$

$$\text{где} \quad q_i^{<\alpha>} = \left(\frac{1}{2} \right) \sum_{\nu \in i} \left[\sum_{\mu \in j} \frac{\chi_{j\mu}^{<\alpha>} - \chi_{iv}^{<\alpha>}}{\chi_{iv}^{+}} + \sum_{\lambda \in k} \frac{\chi_{k\lambda}^{<\alpha>} - \chi_{iv}^{<\alpha>}}{\chi_{k\lambda}^{+}} \right] \quad (5)$$

– вклад в заряд атома на α -м шаге итерации расчета заряда.

$\chi_{iv} = a_{iv} + b_{iv} Q_i + c_{iv} Q_i^2$ – электроотрицательность ν -той орбитали i -го атома.

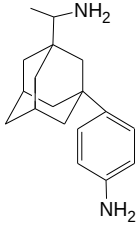
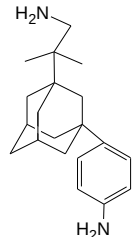
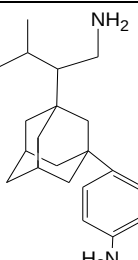
$$\begin{aligned} a_{iv} &= \frac{I_{iv}^0 + E_{iv}^0}{2}, \\ b_{iv} &= \frac{I_{iv}^0 + E_{iv}^+ - E_{iv}^0}{4}, \\ c_{iv} &= \frac{I_{iv}^+ - I_{iv}^0 + E_{iv}^+ - E_{iv}^0}{4}, \end{aligned} \quad (6)$$

где I_{iv}^0 , I_{iv}^+ , E_{iv}^0 , E_{iv}^+ – потенциалы ионизации и сродство к электрону нейтрального атома (верхний индекс 0) и положительного иона (верхний индекс +) соответственно.

Отметим, что последний метод показал лучшую корреляцию с экспериментальными данными значений рКа.

Результаты представлены в таблице. Для сравнения в таблице приведены данные для 1-трицикло[3.3.1.1^{3,7}]дек-1-ил)этан-1-амина.

Основность ($pK_a^{BH^+}$) диаминов, значения σ^- – констант [15], и заряда на атомах азота, рассчитанные методом Гастайгера – Марсили

№ п/п	Формула соединения	pK_{a1}	pK_{a2}	$-\sigma^-$ $H_3N^+-X-Alk$	Заряды на атомах азота	
					$-Q_{1(N3)}$	$-Q_{2(Np1)}$
1.		16,2	9,8	0,23	0,563	0,507
2.		16,2	9,9	0,26	0,564	0,508
3.		16,0	9,7	0,20	0,571	0,504

Для всех исследованных диаминов значения $\sigma^- (H_3N^+-X-Alk) < 0$. Это свидетельствует о том, что алициклический фрагмент оказывает электронодонорное влияние даже после протонирования алифатической аминогруппы (для анилина $pK_a^{BH^+} (CH_3NO_2) = 9.07$ [16]). Значения $pK_a^{BH^+}$ для алициклодсодержащих диаминов несимметричной структуры определяются, с одной стороны, электронодонорным эффектом алициклического фрагмента, повышающего основность ароматических аминогрупп по сравнению с незамещенным анилином, с другой – возможностью передачи электронных эффектов через углеродную цепочку от протонированной аминогруппы, что приводит к уменьшению значений $pK_a^{BH^+}$.

В целом изменение значений $pK_a^{BH^+}$ и величины заряда на атоме азота хорошо согласуется с влиянием электронных факторов.

На основе полученных данных можно сделать вывод, что реакционная способность алифатической и ароматической аминогруппы

синтезированных жирноароматических диаминов значительно отличается друг от друга. Это может способствовать подавлению побочной реакции солеобразования в процессе поликонденсации и приводить к получению полимеров с большей молекулярной массой, а, следовательно, лучшими физико-механическими свойствами.

Однако известно, что существуют проблемы с идентификацией многих высоко реакционноспособных аминов, так как без дериватизации они могут взаимодействовать с неподвижной фазой капиллярной колонки хроматографа, что может приводить к размыванию пиков данных аналитов или же полному их отсутствию на хроматограмме [17].

Был проведен хромато-масс-спектрометрический анализ вышеуказанных диаминов, результаты которого представлены в экспериментальной части. По результатам анализа содержание продуктов без дополнительной очистки составило от 96 % до 99.4 %, что говорит об эффективности использования метода получения жирноароматических диаминов с помощью трифторуксусной кислоты.

Заключение

Таким образом, синтезированы жирноароматические адамантансодержащие диамины в среде ТФУК с выходом до 93 % и чистотой до 99,4 %. Ранее данные диамины получали с выходом не более 70 % и чистотой не более 96 %. Определены значения рКа и заряды на атоме азота, и показано, что такие диамины могут быть рассмотрены в качестве мономеров для поликонденсационных полимеров.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Современные подходы к синтезу и применению прозрачных (co)полиимидов с улучшенными диэлектрическими свойствами / И. А. Новаков, Е. А. Алыкова, Е. Н. Савельев, А. М. Пичугин, А. Д. Дубинина, Е. М. Сухарева, Е. И. Фархутдинова, А. П. Коновалов, К. Р. Попов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 288 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2024. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 5). – С. 7–31.
2. Chenghan, Yi. High-Temperature-Resistant and Colorless Polyimide: Preparations, Properties, and Applications. / Yi. Chenghan et al. // Solar Energy. – 2020. – Vol. 195. – P. 54–340.
3. Guo, Y.Z. Synthesis and characterization of novel semialicyclic polyimides from methyl-substituted tetralin dianhydride and aromatic diamines. / Y.Z. Guo et al. // Polymer Journal. – 2012. – Vol. 44, № 7. – P. 718–723.
4. Jia, M. Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high performance dielectric material. / M. Jia et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – P. 26352–26358.
5. Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений : [сб. обзор. ст. / редкол.: Москвичев Ю. А. (гл. ред.) и др.]. – Москва : Химия, 2005.
6. Адамантирование ароматических и жирноароматических ацетамидов в трифторуксусной кислоте / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Д. В. Завьялов, В. И. Порхун, Е. Н. Савельев, Е. А. Потаенкова, О. В. Вострикова, М. А. Наход, А. В. Киреева, А. М. Пичугин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 6. – С. 1096–1101.
7. Леви, Г. Л. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода ^{13}C для химиков-органиков / Г. Л. Леви, Г. Л. Нельсон. – Москва : Мир, 1975. – 295 с.
8. Основность, строение, энергия диссоциации связи N-H адамантилзамещенных диаминов и прогнозирование их реакционной способности / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, И. О. Кулаго, А. И. Павлючко, З. М. Сабиров, В. Н. Уразбаев, Ю. Б. Монаков // Журнал органической химии. – 1999. – Т. 35, вып. 4. – С. 554–558.
9. О влиянии строения моно- и диаминопроизводных адамантана на их основность и реакционную способность / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, З. М. Сабиров, В. Н. Уразбаев, Ю. Б. Монаков // Доклады Академии наук. – 1993. – Т. 329, № 4. – С. 455–456.
10. Связь реакционной способности аминопроизводных адамантана с их геометрическим строением / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, З. М. Сабиров и др. // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 1993. – Т. 35, № 12. – С. 2053–2056.
11. Основность и строение моно- и диаминопроизводных адамантана / Б. А. Королев, А. П. Хардин, С. С. Радченко, И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон // Журнал органической химии. – 1978. – Т. XIV, вып. 8. – С. 1632–1634.
12. Mulliken, R. S./ Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. The Journal of Chemical Physics/ R.S. Mulliken // J Chem Phys. – 1955. – N 23. – P. 1833–1840. doi 10.1063/1.1740588
13. Per-Olov Löwdin/ On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals / Per-Olov Löwdin // J Chem Phys. – 1950. – P. 365–375.
14. Gasteiger J., Marsili M./ Iterative partial equalization of orbital electronegativity – a rapid access to atomic charges./ J. Gasteiger, M. Marsili // Tetrahedron. – V.36. 1980. – P. 3219.
15. Основность 4-[3-(аминоалкил)адамант-1-ил]анилинов в нитрометане / И. А. Новаков, Б. С. Орлинсон, Р. В. Брунилин, Е. Н. Савельев // Известия ВолгГТУ : междуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 13). – С. 5–8.
16. Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semi empirical methods I. Method / J. J. P. Stewart // J. of Computational Chemistry. – 1989. – Vol. 10, № 2. – P. 209–220.
17. Halket, J. M. Handbook of Derivatives for Chromatography / J.M. Halket. – Ed. 2. – New York : Wiley, 1993. – 297 p.

REFERENCES

1. Modern approaches to the synthesis and application of transparent (co)polyimides with improved dielectric properties / I.A. Novakov, E.A. Alykova, E.N. Savelyev, A.M. Pichugin, A.D. Dubinina, E.M. Sukhareva, E.I. Farkhutdinova, A.P. Konovalov, K.R. Popov // Bulletin of VSTU. Series: Chemistry and technology of organoelement monomers and polymeric materials. – Volgograd, 2024. – Issue. 5, No. 288. – P. 7–31.
2. Chenghan Yi. High-Temperature-Resistant and Colorless Polyimide: Preparations, Properties, and Applications. / Yi. Chenghan et al. // Solar Energy. – 2020. – Vol. 195. – P.54-340.
3. Guo Y.Z. Synthesis and characterization of novel semialicyclic polyimides from methyl-substituted tetralin dianhydride and aromatic diamines. / Y.Z. Guo et al. // Polymer Journal. – 2012. – Vol. 44, № 7. – P. 718-723.
4. Jia M. Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for highperformance dielectric material. / M. Jia et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – P. 26352-26358.
5. Successes in the petrochemical synthesis of multifunctional aromatic compounds : [collection of review articles / editorial board: Moskvichev Yu. A. (chief editor), etc.]. – Moscow: Khimiya, 2005.
6. Adamantylation of N-aryl and N-arylalkylacetamides in trifluoroacetic acid / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, D.V.Zavyalov, V.I. Porkhun, E.N. Savelyev, E.A. Potaenkova, O.V.Vostrikova, M.A. Nakhod, A.V. Kireeva, A.M. Pichugin // Bulletin of the Academy of Sciences. Chemical Series. - 2020. - Vol. 69, Issue 6. – P. 1096-1101.
7. Levy, G.L. Handbook of ^{13}C Carbon Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists / G.L. Levy, G.L. Nelson. - Moscow: Mir, 1975. - 295 p.
8. Basicity, structure, N-H bond dissociation energy of adamantyl-substituted diamines and prediction of their reactivity / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, I.O. Kulago, A.I. Pavlyuchko, Z.M. Sabirov, V.N. Urazbaev, Yu.B. Mona-

kov // Journal of Organic Chemistry. - 1999. - Vol. 35, issue. - P. 527-531.

9. On the influence of the structure of mono- and diamino derivatives of adamantane on their basicity and reactivity / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, Z.M. Sabirov, V.N. Urazbaev, Yu.B. Monakov // Reports of the Academy of Sciences. - 1993. - T. 329, No. 4. - P. 455-456.

10. Dependence of reactivity of aminoadamantanes of their geometric structure / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, Z.M. Sabirov, et al. // Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya B. - 1993. - Vol. 35, No. 12. - P. 2053-2056.

11. Basicity and structure of mono- and diamino derivatives of adamantane / B.A. Korolev, A.P. Hardin, S.S. Radchenko, I.A. Novakov, B.S. Orlinson // Journal of Organic Chemistry. - 1978. - Vol. XIV, issue. 8. - P. 1632-1634.

12. Mulliken R.S./ Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. The Journal of Chemical Physics/ R.S. Mulliken // J Chem Phys.- 1955. - N 23. - P. 1833-1840. doi 10.1063/1.1740588.

13. Per-OlovLöwdin/ On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals / Per-OlovLöwdin // J Chem Phys. - 1950. - P. 365-375.

14. Gasteiger J., Marsili M./ Iterative partial equalization of orbital electronegativity – a rapid access to atomic charges./ J.Gasteiger, M. Marsili // Tetrahedron. V.36. 1980. P. 3219.

15. Basicity of 4-[3-(aminoalkyl)adamant-1-yl]anilines in nitromethane / I.A. Novakov, B.S. Orlinson, R.V. Brunilin, E.N. Saveliev // Bulletin of VSTU. Series "Chemistry and Technology of Organoelement Monomers and Polymer Materials". Issue 13: interuniversity. collection of scientific articles / VSTU. - Volgograd, 2014. - No. 22 (149). - P. 5-8.

16. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semi empirical methods I. Method / J. J. P. Stewart // J. of Computational Chemistry. - 1989. - Vol. 10, № 2. - P. 209-220.

17. Halket, J .M. Handbook of Derivatives for Chromatography / J.M. Halket. – Ed. 2. – New York : Wiley, 1993. – 297 p.

**A. M. Pichugin, E. M. Sukhareva, E. I. Farkhutdinova, A. A. Burko
A. P. Konovalov, K. R. Popov, R. V. Brunilin, E. A. Alykova**

**FEATURES OF THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION
OF ADAMANTANE-CONTAINING FATTY AROMATIC AMINES AS POTENTIAL
MONOMERS FOR OPTIALLY TRANSPARENT POLYMERS**

Volgograd State Technical University

Abstract. A series of fatty aromatic adamantane-containing diamines based on acetylated aniline derivatives have been obtained using trifluoroacetic acid, which allows the target products to be obtained selectively with yields of up to 93 % and purities of up to 97,5 % without pretreatment. The pKa values and the charges on the nitrogen atom of the resulting diamines are determined. The synthesized compounds are potential monomers for transparent polyimide materials.

Keywords: adamantane-containing diamines, alkylation, trifluoroacetic acid, GC/MS, polyimides, optical transparency